

**JP5117478**

**Title:  
FLUORORUBBER COMPOSITION**

**Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the title composition which, as compared with a mere mixture a fluororesin and/or vinyl chloride resin, a diene rubber, and a fluororubber, is superior in roll processability and easier to mold and which gives a cross-linked product (vulcanizate) excellent in heat resistance, compression set, and resistance to compression load. **CONSTITUTION:** A fluororubber composition obtained by mixing a polymer component consisting of 5-50wt.% fluororesin and/or vinyl chloride resin, 90-20wt.% fluororubber, and 5-70wt.% nitrile rubber with a cross-linking agent for the nitrile rubber, and reacting the mixture under shear deformation.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-117478

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/12	L G B	9166-4 J		
9/02	L B J	8016-4 J		
27/06	L E M	9166-4 J		
	L E S	9166-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全9頁)

(21)出願番号	特願平3-308330	(71)出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成3年(1991)10月29日	(72)発明者	小林 伸敏 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者	高嶋 正昭 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者	梅田 逸樹 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 久米 英一
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ素ゴム組成物

(57)【要約】

【構成】 フッ素系樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂 (1) 5~50重量%、フッ素ゴム (2) 90~20重量%およびニトリル系ゴム (3) 5~70重量%からなるポリマー成分にニトリル系ゴム (3) の架橋剤を配合し、剪断変形を与えながら反応させて得られるフッ素ゴム組成物。

【効果】 本発明のフッ素ゴム組成物は、フッ素樹脂および/または塩化ビニル樹脂とジエン系ゴムとフッ素ゴムとを単純に混合したものに比較して、ロール加工性が極めて優れており、成形加工性が容易であり、またその架橋製品(加硫物)についても、耐熱性、圧縮永久歪性、耐圧縮荷重性に優れた特徴を有している。そして各種の工業製品に利用される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂(1) 5~50重量%、フッ素ゴム(2) 90~20重量%およびニトリル系ゴム(3) 5~70重量%からなるポリマー成分にニトリル系ゴム(3)の架橋剤を配合し、剪断変形を与えるながら反応させて得られるフッ素ゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フッ素系樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂のいずれか一方から選ばれた樹脂(1)とフッ素ゴム(2)およびニトリル系ゴム(3)を主成分とする耐ガソリン透過性、耐候性に優れた加硫物を提供することが可能なフッ素ゴム組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、ゴム材料の性能に対する要求は年々厳しくなってきており、使用されるゴム素材の種類にも変化が生じている。ゴムのうちでも、フッ素ゴムは、耐溶剤性、耐熱性、耐薬品性、耐候性において他の特殊ゴムと比較して抜群の性能を有しており、工業用品、自動車、航空機分野においてその需要は年々増加している。しかし、その価格が、フッ素ゴム以外のエラストマーと比較して非常に高価であり、かつ比重が高いことから製品価格の著しい上昇をきたすため、使用される分野は限定されてきた。

【0003】 このように、高性能と低価格という相反する要求を同時に満たすためには、1種類のゴム素材で対応することは困難になってきたといえる。このような要求に対し、フッ素ゴムにフッ素ゴム以外のエラストマーを混合する方法が提案されている。例えば、特開昭52-60839号公報、特開昭55-160037号公報、特開昭60-101135号公報に見られるように、フッ素ゴムとジエン系ゴムとの共加硫性の向上を図るもの、あるいは特開昭57-135843号公報のように特定のニトリル含量のアクリロニトリル-ブタジエンゴムを使用し、フッ素ゴムとの相溶性の改良を図ったものなどが提案されている。

【0004】 しかしながら、前述のフッ素ゴムとジエン系ゴムとの共加硫性向上、あるいはアクリロニトリル-ブタジエンゴムの種類を限定することによるフッ素ゴムとの相溶性改良のみでは、充分な機械的強度および耐熱性が得られるとはいい難い。また、耐熱性の向上を図る手段として、通常のアクリロニトリル-ブタジエンゴムの代わりに水素添加アクリロニトリル-ブタジエンゴムを使用する例として、特開昭60-141737号公報、特開昭61-62538号公報が提案されているがその耐熱性の向上の程度は未だに不充分である。これらを解決する方法として特開平1-190739号公報が提案されている。ただ耐油性特に耐ガソリン透過性および耐候性の点ではまだ不充分と言わねばならない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来の技術的課題を背景になされたもので、フッ素系樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂と、フッ素ゴムおよびニトリルゴムからなる相溶性を改善し、耐油性特に耐ガソリン透過性および耐候性に優れたフッ素ゴム組成物を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、フッ素系樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂(1) 5~50重量%とフッ素ゴム(2) 90~20重量%とニトリルゴム(3) 5~50重量%に、ニトリルゴム(3) 5~50重量%に、ニトリルゴム(3)の架橋剤を配合し、剪断変形を与えるながら反応させて得られるフッ素ゴム組成物を提供するものである。

【0007】 本発明におけるフッ素系樹脂としては、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、フッ化ビニルの単独重合体または2種以上のモノマーの共重合体、上記含フッ素モノマーとパーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ステレンまたはアクリル酸エステルなどの1種または2種以上の共重合体であり、好ましくはポリフッ化ビニリデン、およびフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロパン、ペントフルオロプロパン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルフルオライド、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ステレンもしくはアクリル酸エステルなどの1種または2種以上の共重合体であり、少なくとも融点( $T_n$ )が100°C以上の共重合体である。さらに、塩化ビニル樹脂としては塊状、溶液、乳化、懸濁のいずれか一つの重合から得られたものであり、塩化ビニル重合体または塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、プロピレンなどの1種または2種以上との共重合体である。

【0008】 フッ素系樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂(1)は、粉末状のものをそのまま用いてもよく、また通常用いられる可塑剤で予めペースト状にしたもの用いてもよい。また、このようにして得られた樹脂とニトリル系ゴム(3)とフッ素ゴム(2)と混合する際には先にニトリル系ゴム(3)またはフッ素ゴム(2)に溶融混合させてからフッ素ゴム(2)またはニトリルゴム(3)を添加する方法を用いてもよい。

【0009】 次に、本発明におけるフッ素ゴム(2)は、以下の含フッ素モノマーの組み合せが挙げられる。含フッ素モノマーとしては、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロパン、ペントフルオロプロパン、ト

リフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルフルオライド、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニリデン)などを用い、さらにこれらと共に重合可能なモノマーとして、アクリル酸エステルなどのビニル化合物、プロピレンなどのオレフィン化合物あるいはジエン化合物、塩素、臭素、ヨウ素を含有する含ハロゲンビニル化合物などを共重合した室温で非晶性のゴム状共重合体を挙げることができる。

【0010】フッ素ゴム(2)の具体例としては、フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデンー六フッ化プロピレンー四フッ化エチレン三元共重合体、四フッ化エチレンープロピレン共重合体、四フッ化エチレンー六フッ化ビニリデンープロピレン三元共重合体などが挙げられる。これらのフッ素ゴム(2)は、有機過酸化物と架橋助剤の組み合せで架橋可能なタイプ(2-a)と、有機過酸化物では架橋せずポリオールまたはアミンで架橋するタイプ(2-b)に分けることができる。具体的にはフッ素ゴム(2-a)としてはアフラスシリーズ(日本合成ゴム(株)製)、バイトンG F(米国、デュポン社製)、ダイエルG 902(ダイキン工業(株)製)などがあり、フッ素ゴム(2-b)としてはバイトンA、B、E 60 C(米国、デュポン社製)、テクノフロン(イタリア、モンテエジソン社製)などが挙げられる。なお、フッ素ゴム(2)のムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>、100℃)は、特に制限されないが、好ましくは30~150のものが用いられる。

【0011】構成するニトリル系ゴム(3)としては、例えば(a)1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエンの少なくとも1種を15~70重量%、(b)アクリロニトリル10~50重量%、(c)アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステル0~75重量%、またニトリル系ゴムにゲルを含有させるために分子内に複数個の二重結合を有する(d)ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、トリメチロールプロパントリアリート1~5重量%(ただし(a)+(b)+(c)+(d)=100重量%)の共重合させた分子間架橋体を挙げることができる。ここで(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブロピル、アクリル酸イソブロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、メタクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、メタクリル酸ヘプチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸n-ノニル、アクリル酸イソノニル、メタクリル酸n-ノニル、メタクリル酸イソノニル、アクリル酸デシル、メタクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、メ

タクリル酸デシル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシルなどを挙げることができる。

【0012】さらに、ニトリル系ゴム(3)は、少量の不飽和カルボン酸化合物、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アリルグリシジルエーテルなどを共重合したもの、脂肪族共役ジエンの一部あるいは全部を水素添加したものであってもよい。これらのニトリル系ゴムのムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>、100℃)は、特に制限されるものではないが、好ましくは20~150のものが使用される。以上のニトリル系ゴム(3)は、それぞれ1種単独で使用することも、あるいは2種以上を併用することもできる。

【0013】本発明のゴム組成物におけるフッ素系樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂(1)とフッ素ゴム(2)とニトリル系ゴム(3)との重量比は、フッ素系樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂(1)5~50重量%好ましくは10~30重量%、フッ素ゴム(2)90~20重量%、好ましくは80~30重量%、ニトリル系ゴム(3)5~70重量%、好ましくは10~50重量%であり、フッ素系樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂(1)が5重量%未満では耐候性、耐ガソリン透過性が著しく劣るようになり、一方50重量%を越えると耐圧縮永久歪みが劣る。

【0014】次に本発明において、フッ素系樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂(1)とフッ素ゴム(2)およびニトリル系ゴム(3)に混合されるニトリル系ゴム(3)の架橋剤としては、例えば有機過酸化物、硫黄系加硫剤、樹脂加硫剤、キノイド系加硫剤などを挙げることができる。本発明のゴム組成物におけるフッ素系樹脂およびまたは塩化ビニル(1)以外のニトリル系ゴム(3)と、フッ素ゴム(2-a)、(2-b)と、ニトリル系ゴム(3)との組合せとしては、例えば以下のものが挙げられる。

- ①ニトリルゴム(3)／フッ素ゴム(2-a)／有機過酸化物
- ②ニトリルゴム(3)／フッ素ゴム(2-b)／有機過酸化物
- ③ニトリルゴム(3)／フッ素ゴム(2-a)／フッ素ゴム(2-b)／有機過酸化物
- ④ニトリルゴム(3)／フッ素ゴム(2-a)／硫黄系加硫剤
- ⑤ニトリルゴム(3)／フッ素ゴム(2-b)／硫黄系加硫剤
- ⑥ニトリルゴム(3)／フッ素ゴム(2-a)／キノイド系加硫剤
- ⑦ニトリルゴム(3)／フッ素ゴム(2-b)／樹脂加硫

## 剤

これらの組み合せの内、好ましくは

①ニトリルゴム(3)／フッ素ゴム(2-a)／有機過酸化物、

③ニトリルゴム(3)／フッ素ゴム(2-a)／フッ素ゴム(2-b)／有機過酸化物が挙げられる。

なお、前記③の組み合せの場合、フッ素ゴム(2-a)は、フッ素ゴムの合計を100重量%として5重量%以上必要である。また、この③の組み合せの場合、必要に応じて架橋助剤を添加してもよい。

【0015】フッ素ゴム(2-a)の架橋剤としての有機過酸化物としては、例えば2,5-ジメチル-2,5-(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、α,α'-ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルベンゾエート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,4-ジクロルベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、p-ケロルベンゾイルパーオキサイドなどであり、好ましくは2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、α,α'-ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼンである。これらの有機過酸化物は、1種単独で、あるいは2種以上併用することができる。

【0016】なお、ニトリルゴム(3)の架橋剤である有機過酸化物の配合量は、フッ素系樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂(1)およびフッ素ゴム(2)ニトリル系ゴム(3)およびフッ素ゴム(2)100重量部に対して、好ましくは0.01~5重量部、さらに好ましくは0.05~2重量部であり、0.01重量部未満ではニトリルゴム(3)の架橋が充分でなく、ゴム組成物の加工性、加硫物の圧縮永久歪性、耐圧縮荷重性などが充分でなく、一方5重量部を越えると加工性が悪化する傾向となり、また得られる組成物の機械的強度、伸びなどの加硫物性も劣るものとなる。架橋助剤としては、メタクリル酸マグネシウム、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸アルミニウム、アリル化合物、メタクレート類、ジビニル化合物のごとき官能性モノマー、さらにはポリブタジエンのごとき官能性ポリマーなどの反応性不飽和化合物、さらにオキシム化合物、硫黄化合物などの広範囲のものが採用可能であるが、架橋性あるいは配合時の混練性などの見地から、反応性不飽和化合物が好ましく、特に圧縮永久歪、耐熱性など、加硫物の特性の面から多アリル化合物および1,2-ポリブタジエンのごとき多官能性化合物が好ましく採用可能である。

【0017】本発明において好適に採用可能な多アリル化合物としては、アリル基(-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)を2

個以上有する化合物が種々例示可能である。例えば、グリセリンのジアリルエーテル、ジアリルアミン、トリアリルアミンのごとき多アリル基置換のアルキルまたは芳香族アミン、トリアリルリン酸などで代表される多アリル基置換のリン酸または亞リン酸、ジアリルサクシネット、アジピン酸ジアリル、フタル酸ジアリルのごときカルボン酸の多アリル置換体、ジアリルメラミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどが挙げられる。これらは、1種単独あるいは2種以上混合して使用され得る。好適な具体例としては、2mmHgの減圧下30℃以上の沸点を有するトリアリルシアヌレート(162℃/2mmHg)、リン酸トリアリル(157℃/44mmHg)、トリアリルイソシアヌレート、フタル酸ジアリル(161℃/4mmHg)、ジアリルメラミンなどを例示し得る。かかる架橋助剤の添加量は、フッ素樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂(1)およびニトリルゴム(3)およびフッ素ゴム(2)100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは1~7重量部である。

【0018】本発明において、フッ素樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂(1)とニトリル系ゴム(3)とフッ素ゴム(2)に架橋剤を添加する方法としては、これらと架橋剤とを同時に添加し混練りすることもできるし、あらかじめニトリルゴム(3)とフッ素ゴム(2)とを混合したのち、架橋剤を加えることもできる。混合は、各種押出し機、バンパリーミキサー、ニーダー、ロールなどで温度は架橋剤の種類に応じて変わるが通常架橋剤が反応する温度すなわち；50~250℃、好ましくは100~200℃、時間；2分~1時間、好ましくは3分~45分程度混練りすることによって行うことができ、好ましい混練り方法としては、バンパリーミキサー、ニーダーなどのインターナルミキサーを用いる方法であるこの際、混練り温度が50℃未満で架橋してしまうと反応の制御が困難であり、一方250℃を超えるとゴムが劣化する傾向にある。また、混練り時間が2分より短いと反応の制御が困難であり、均一な組成物が得られ難く、一方1時間を越えると混練りコストが上昇し好ましくない。

【0019】なお、架橋剤を添加する際の混練り温度は、通常、10~200℃、好ましくは20~150℃であり、有機過酸化物の場合には、その半減期が1分の温度以下であることが好適である。以上のように本発明における前記架橋は、混合している最中に行わなければならない。すなわち、混合している最中には、剪断力がエラストマーにかかるので、ニトリルゴム(3)あるいはフッ素ゴム(2)の分散粒子はより小さい状態を保ち、また界面での分子の絡み合いもより多く生じているためである。この場合、剪断力を加えるのを止めると、ニトリルゴム(3)あるいはフッ素ゴム(2)の分散粒子同士の会合が起き、粒径が大きくなり分子の絡み合い

も減少することになる。このように、混合と同時にニトリル系ゴム(3)を架橋することにより良好な分散状態のままで系を固定することができる。

【0020】なお、本発明のゴム組成物は、フッ化ビニリデン樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂およびニトリルゴム(3)およびフッ素ゴム(2)を主成分とするが、これ以外に前記ゴム成分以外のスチレン-ブタジエンゴム(SBR)、イソプレンゴム(IR)、などのその他のジエン系ゴム；エチレン- $\alpha$ -オレフィン-(ジエン)系ゴム[EP(D)M]、ブチルゴム、アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンなどの飽和ゴムなどの通常のエラストマーを10重量%以下程度、さらには通常使用される各種の配合剤を添加することができる。これらの配合剤は、必要に応じて本発明のゴム組成物を製造する過程において添加されてもよいし、組成物製造後に添加されてもよい。すなわち、補強充填剤および增量剤としては、例えばカーボンブラック、ヒュームドシリカ、湿式シリカ、石英微粉末、ケイソウ土、亜鉛華、塩基性炭酸マグネシウム、活性炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、タルク、雲母粉末、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、アスペスト、ガラス繊維、有機補強剤、有機充填剤を挙げることができる。

【0021】分散助剤としては、高級脂肪酸およびその金属アミン塩；可塑剤としては、例えばフタル酸誘導体、アジピン酸誘導体；軟化剤としては、例えば潤滑油、プロセスオイル、コールタール、ヒマシ油、ステアリン酸カルシウム；老化防止剤としては、例えばフェニレンジアミン類、 fosfate類、キノリン類、クレゾール類、フェノール類、ジチオカルバメート金属塩類；耐熱剤としては例えば酸化鉄、酸化セリウム、水酸化カリウム、ナフテン酸鉄、ナフテン酸カリウム；そのほか着色剤、紫外線吸収剤、難燃剤、耐油性向上剤、発泡剤、スコーチ防止剤、粘着付与剤、滑剤などを任意に配合できる。これらの配合ゴム組成物(フッ素ゴム組成物)は、ロール、バンパリーミキサーなどの通常の混練り機によって、フッ素ゴム(2)の架橋剤、例えば前述の有機過酸化物と架橋助剤、ポリオール加硫剤とポリオール加硫用促進剤、アミン加硫剤を添加、混練りし加硫可能なフッ素ゴム組成物としたのち、通常の加硫ゴム製造条件によって成形、加硫を行い、フッ素ゴム架橋製品となすことができる。

【0022】ここで、フッ素ゴム(2-b)の架橋剤としてのポリオール加硫剤としては、ポリヒドロキシ芳香族化合物、例えばヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールAFおよびこれらの塩などが好ましく用いられる。また、含フッ素脂肪族ジオールも用いることができる。これらのポリオール加硫剤の添加量は、フッ素ゴム組成物100重量部当たり、通常、0.1~2.0重量部、好ましくは1~1.0重量部程度である。また、

ポリオール加硫剤と併用するポリオール加硫促進剤としては、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラヘキシルアンモニウムテトラフルオロボラートのごとき4級アンモニウム化合物；8-メチル-1,8-ジアザーシクロ(5,4,0)-7-ウンデセニルクロリドのごとき4級イモニウム化合物；ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、m-トリフルオルメチルベンジルトリオクチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリオクチルホスホニウムプロミドのごとく4級ホスホニウム化合物が好ましい。かかる加硫促進剤の添加量は、フッ素ゴム組成物100重量部当たり、通常、0.2~1.0重量部程度である。

【0023】さらに、フッ素ゴム(2-b)のアミン加硫剤としては、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペントミン、トルエチレンテトラミンなどの各種アルキルアミン類、アニリン、ピリジン、ジアミノベンゼンなどの各種芳香族アミン類およびこれらのアミン類のカルバミン酸、シンナミリデン酸などの脂肪酸の塩などを用いることができる。かかるアミン加硫剤の添加量は、フッ素ゴム組成物100重量部当たり、通常、0.1~1.0重量部、好ましくは0.5~5重量部程度である。前記加硫可能なフッ素ゴム組成物を加硫するには、通常、80~200°Cで数分間~3時間、20~200Kg/cm<sup>2</sup>の加圧下で一次加硫、さらに必要に応じて80~200°Cで1~4.8時間、二次加硫してフッ素ゴム架橋製品とする。以上のように、本発明のフッ素ゴム組成物は、前記のようなバンパリーミキサー、ニーダー、二本ロールなどの混練り機器で均一に混練りすることができる。また、ロールによる加硫剤、加硫促進剤などの添加作業に際して、単にジエン系ゴムとの混合物(充填剤などの添加剤を配合したものを含む)では、ロール巻きつけに多大の時間を要するが、本発明のゴム組成物は、瞬時にロール巻きつけが可能であり、作業性の改善が顕著である。さらに、本発明の加硫可能なゴム組成物を加硫したフッ素ゴム架橋製品(ゴム弹性体)は、優れた耐熱性、耐候性、圧縮永久歪、耐圧縮荷重性を有しており、一般工業、電気、化学分野への利用が可能である。

【0024】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。なお実施例中、各種の測定は、次の方法に拠った

#### 試験方法

##### 1. ガソリン透過速度

##### 【0025】

##### 【図1】

【0026】図1に示すようなアルミ性カップを用いてガソホール(Fuel C/エタノール=85/15)を満たし、上部を加硫シート(試験片)で封止した。40°Cの恒温槽に入れて、透過量の経時変化を測定し、透過速度を算出した。

## 2. オゾン劣化試験

J I S K 6 3 0 1 に準拠した装置を用いてオゾン濃度 1 0 0 p p m 試験温度 4 0 ℃ の環境下において J I S 1 号ダンベル試片を 4 0 % 伸張した状態で 3 0 0 時間放置し劣化状態を観察した。

【0027】(実施例1) フッ素系樹脂およびまたは塩化ビニル樹脂(1)として、ポリフッ化ビニリデン樹脂 J S R K Y N A R 7 3 1 (ペンウォルト社製)を、フッ素ゴムとしてテクノフロン TN 8 0 (イタリアモンテエジソン社製)をニトリル系ゴムとして J S R N 2 2 0 S (日本合成ゴム(株)製)をそれぞれ使用しこれらの成分に加工助剤としてステアリン酸を順次ゴムミキサー(50~100℃、60 r p m)に投入し、混練りし、均一状態になった時点で、ニトリル系ゴム用架橋

剤として、有機過酸化物パーカドックス # 1 4 (化薬アクゾ社製)、架橋助剤としてバルノック P M (大内新興化学工業社製)を加えて混練りし、再び均一状態になったのち、温度を 1 7 0 ℃ ~ 1 8 0 ℃ に昇温させ、練りトルクおよびゴム温度がほぼ一定となった後(約 2 0 ~ 3 0 分後)排出した。次にこのようにして得られたシートを、再び二本ロールに巻き付け、表1に示す架橋剤、架橋助剤などその他の配合薬品を加えて混練りしたものについてプレス加硫(1 0 0 ~ 1 5 0 k g / c m<sup>2</sup>、1 7 0 ℃ × 2 0 分、加熱加圧)し、加硫物性を測定した。結果を併せて表1に示す。

【0028】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
(1) ブレンド組成物 塩化ビニル樹脂 (1) ビニクロン 3000H フッ化ビニリデン樹脂 (1) JSR KYNAR 731 フッ化ビニリデン樹脂／ヘキサフルオロプロピレン共重合体 フッ化ビニリデン樹脂／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフル オロエチレン共重合体 フッ素ゴム (2) テクノフロン TN80 テクノフロン P2 テクノフロン TH340	1.0 5.0 4.0	1.0 5.0 4.0	1.5 6.0 3.5	2.5 4.0 3.5	1.0 4.0 5.0	2.0 3.0 4.0	3 6.0 4.7	
ニトリルゴム (3) JSR N220S JSR N210S JSR N215S1. ステアリン酸 テクノフロンM1 テクノフロンM2 バーカドックス#14 バルノックPM メタクリル酸マグネシウム サーモブラックMT タルク カルヒット キョーワマク150	1 3 2 1 20 6 3	1 3 2 1 1 20 6 3	1 3 2 1 1 20 6 3	1 3 2 2 1 20 6 3	1 3 2 2 1 20 6 3	50 50 50 50 50 60 60 60	4.0 4.0 4.0 4.0 4.0 4.0 4.0 4.0	5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0
(評価結果) オゾンサンダル試験 ガソリン透過速度	キレツなし 0.8	キレツなし 0.7	キレツなし 2.4	キレツなし 0.2	キレツなし 1.4	キレツなし 1.2	キレツなし 6.2	キレツなし 5.4

【0029】(実施例2) フッ素系樹脂としてフッ化ビニリデン(90モル%)／ヘキサフルオロプロピレン(10モル%)共重合体樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、架橋ゴムを作成評価した。

(実施例3) 塩化ビニル樹脂としてビニクロン3000M(三井東圧化学社製)を用い、これに可塑剤DOPを加えヘンシェルミキサーで予備ブレンドしたもの用い50た以外は実施例1と同様にして加硫ゴムを作製し評価し

た。

(実施例4) フッ素ゴムとしてテクノフロンP2(旭モンド(株)製)を用いた以外は実施例1と同様にして加硫ゴムを作製し評価した。

【0030】(実施例5) フッ化ビニリデン樹脂としてフッ化ビニリデン(91モル%)／ヘキサフルオロプロピレン(4モル%)／テトラフルオロエチレン(5モル%)共重合体樹脂、フッ素ゴムとしてテクノフロンTH340(イタリアモンテジソングム社製)、ニトリルゴムとしてJSR N210S(日本合成ゴム(株)製)を用いた以外は実施例1と同様にして加硫物ゴムを作製し評価した。

(実施例6) ニトリルゴム(3)としてJSR N215SL(日本合成ゴム(株)製)、ニトリルゴムの架橋助剤としてメタクリル酸マグネシウム(浅田化学社製)を用いさらにフッ素ゴム(2)の架橋助剤をテクノフロンM2を用いて、実施例1と同様にしてゴム組成物を作製したものについてバンバリー型ミキサー(50℃、60rpm)に投入し表1に示す架橋剤架橋助剤などの配合薬品を加えて混練りしたものについてプレス加硫(100～150Kg/cm<sup>2</sup>)170℃×20分加熱加圧)し、加硫物性を測定した。結果を併せて表1に示す。

【0031】(比較例1) ニトリルゴムとしてJSR N220S(日本合成ゴム(株)製)、フッ素ゴムとしてテクノフロン TN80(イタリアモンテジソングム社製)を使用し、これらの成分に加工助剤としてステアリン酸を順次ゴムミキサー(50～100℃、60rpm)に投入して混練りし均一状態になった時点で、ニトリル系ゴム用架橋剤として、有機過酸化物パーカドックス#14(化薬アクゾ(株)製)、架橋助剤としてバルノックPM(大内新興化学工業(株)製)を加えて混練りし再び均一状態になった後、温度を170℃～180℃に昇温させ、練りトルクおよびゴム温度がほぼ一定になった後(約20～30分)排出した。次にこのようにして得られたシートを、再び二本ロールに巻き付け表1に示す架橋剤、架橋助剤など他の配合薬品を加えて混練りしたものについてプレス加硫(100～150Kg/cm<sup>2</sup>、170℃×20分、加熱加圧)し、加硫物性を測定した。結果を併せて表1に示す。

(比較例2) フッ化ビニリデン樹脂3重量部、フッ素ゴム47重量部、ニトリル系ゴム50重量部用いた他は実施例1と同様にして加硫ゴムを作製し評価した。

### 【0032】

【発明の効果】本発明のフッ素ゴム組成物は、フッ素樹脂および/または塩化ビニル樹脂とジエン系ゴムとフッ素ゴムとを単純に混合したものに比較して、ロール加工性が極めて優れており、成形加工性が容易であり、またその架橋製品(加硫物)についても、耐熱性、圧縮永久歪性、耐圧縮荷重性に優れ、特に耐ガソリン透過性、耐

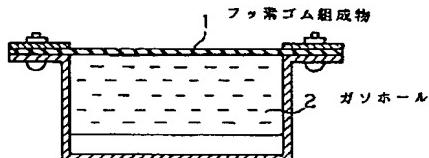
候性に優れた特徴を有している。本発明のフッ素ゴム架橋製品は、このような特性を有するため、自動車、船舶、航空機などの輸送機関における耐油、耐薬品、耐熱、耐スチーム、あるいは耐候用のパッキング、Oーリング、ホース、その他のシール材、ダイヤフラム、バルブに、また化学プラントにおける同様のパッキング、ローリング、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ホース、ロール、チューブ、耐薬品用コーティング、ライニングに、食品プラント機器および食品機器(家庭用品を含む)における同様のパッキング、Oーリング、ホース、シール材、ベルト、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブに、原子力プラント機器における同様のパッキング、Oーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、チューブに、一般工業部品における同様のパッキング、Oーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブ、ライニング、マンドレル、電線、フレキシブルジョイント、ベルト、ゴム板、ウエザーストリップ、PPC複写機のロールプレードなどへの用途に好適である。

- 【0033】さらに具体的な用途としては、  
 (イ) 自動車関連では、  
 ①シール用途として、  
 \*キャブレーターのニードルバルブの芯弁、\*キャブレーターのフランジガスケット、\*パワーピストンパッキン、\*自動車ガソリン混合ポンプのOーリング、\*シリングダーライナーのシール、\*バルブシステムのシール、\*自動変速機のフロントポンプシール、\*リアーアクスルピニオンシール、\*ユニバーサルジョイントのガスケット、\*スピードメーターのピニオンシール、\*フートブレーキのピストンカップ、\*トルク伝達のOリング、オイルシール、\*排気ガス再燃焼装置シール、\*ペアリングシール、\*ガソリンポンプのOーリング、\*ガソリンホースのシール、\*カーエアコン用シール、  
 ②ホース用途として、  
 \*燃料ホース、\*EGRチューブ、\*ツインキャブチューブ、  
 ③ダイアフラム用途として、  
 \*ガソリンポンプのダイアフラム、\*キャブレーターのセンサー用ダイアフラム、  
 ④その他の用途として、  
 \*防振ゴム(エンジンマウント、排気部など)、再燃焼装置用ホース、  
 【0034】(ロ) 化学工業関連では、  
 ①シール用途として  
 \*化学薬品用ポンプ、流動計、配管のシール、\*熱交換器のシール、\*硫酸製造装置のガラス冷却器パッキン、\*農薬散布機、農薬移送ポンプのシール、\*ガス配管のシール、\*メッキ液用シール、\*高温真空乾燥機のパッキン、\*製紙用ベルトのコロシール、\*燃料電池のシール、\*風洞のジョイントシール、

- ②ロール用途として、  
 \*耐トリクレン用ロール（繊維染色用）  
 ③ライニング、コーティング用途として、  
 \*アルマイ特加工槽の耐蝕ライニング、\*メッキ用マスキンギング治具コーティング、\*ガソリンタンクのライニング、\*風洞のライニング、  
 ④その他の用途として、  
 \*耐酸ホース（濃硫酸用）、\*ガスクロマトグラフィ、p h メーターのチューブ結合部のパッキン、\*塩素ガス移送ホース、\*耐油ホース、\*ベンゼン、トルエン貯槽の雨水ドレンホース、\*煙道のエクスパンションジョイント（アスペスト布のコーティング）、  
 【0035】(ハ)一般機械関連では、  
 ①シール用途として  
 \*油圧、潤滑機械のシール、\*ペアリングシール、\*乾式複写機のシール、\*ドライクリーニング機器の窓、その他のシール、\*六フッ化ウラン濃縮装置のシール、\*サイクロトロンのシール（真空）バルブなど、\*自動包装機のシール、  
 ②その他の用途として、  
 \*乾式複写機のベルト、\*空気中の亜硫酸ガス、塩素ガス分析用ポンプのダイアフラム（公害測定器）、\*スネークポンプライニング、\*印刷機のロール、ベルト、\*酸洗い用絞りロール、

- \* (二) 航空機関連では、  
 \*ジェットエンジンバルブシステムシール、\*燃料供給用ホース、ガスケットおよびOリング、\*ローテーティングシャフトシール、\*油圧機器のガスケット、\*防火壁シール、  
 (ホ) 船舶関連では、  
 \*スクリューのプロペラシャフト船尾シール、\*ディーゼルエンジンの吸排氣用バルブシステムシール、\*バタフライバルブのバルブシール、\*バタフライ弁の軸シール、  
 (ヘ) 食品、医療関連では、  
 \*プレート式熱交換器のシール、\*自動販売機の電磁弁シール、\*薬栓  
 (ト) 電気関連では、  
 \*新幹線の絶縁油キャップ、\*液封型トランスのベンチングシール、\*油井ケーブルのジャケット、などへの利用が挙げられる。  
 【0036】  
 【図面の簡単な説明】  
 20 【図1】 ガソリン透過速度を測定するに使用されるアルミ製カップを示す。  
 【符号の説明】  
 1 フッ素ゴム組成物  
 2 ガソホール  
 \*

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 秋山 健  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内